

0012731044

WPI ACC NO: 2002-583389/200262

Two-part dental composition with temperature-insensitive viscosity  
 comprises a catalyst component and a base component comprising an  
 alkylaziridino polyether

Patent Assignee: 3M ESPE AG (MINN)

Inventor: ECKHARDT G; LECHNER; LECHNER G; ROMBACH A; WANEK E

Patent Family (7 patents, 96 countries)

Patent Application

Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
WO 2002043670	A2	20020606	WO 2001EP13852	A	20011128	200262 B
DE 10058846	A1	20020613	DE 10058846	A	20001128	200262 E
AU 200217062	A	20020611	AU 200217062	A	20011128	200264 E
EP 1337223	A2	20030827	EP 2001998151	A	20011128	200357 E
						WO 2001EP13852 A 20011128
<b>DE 10058846</b>	B4	20040916	DE 10058846	A	20001128	200460 E
AU 2002217062	A8	20050915	AU 2002217062	A	20011128	200569 E
EP 1337223	B1	20060222	EP 2001998151	A	20011128	200615 E
						WO 2001EP13852 A 20011128

Priority Applications (no., kind, date): DE 10058846 A 20001128

## Patent Details

Number Kind Lan Pg Dwg Filing Notes

WO 2002043670 A2 DE 20 0

National Designated States,Original: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY

 BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID  
 IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ  
 NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA  
 ZW

Regional Designated States,Original: AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH

GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZM ZW

AU 200217062 A EN Based on OPI patent WO 2002043670

EP 1337223 A2 DE PCT Application WO 2001EP13852

Based on OPI patent WO 2002043670

Regional Designated States,Original: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR

IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

AU 2002217062 A8 EN Based on OPI patent WO 2002043670

EP 1337223 B1 DE PCT Application WO 2001EP13852

Based on OPI patent WO 2002043670

Regional Designated States,Original: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE

IT LI LU MC NL PT SE TR

Alerting Abstract WO A2

**NOVELTY** - Dental composition comprises a catalyst component and a base component comprising an alkylaziridino polyether (I) which has a number-average molecular weight ( $M_n$ ) of 1000-25,000 and in which the polyether has 10-250 pendant methyl groups per 1000 carbon and oxygen atoms.

**USE** - The composition is useful as an adhesive, sealant, coating, casting or molding material, especially for making dental moldings.

**ADVANTAGE** - The viscosity of the composition varies little with temperature, e.g. over a range of -20 to +23(deg)C.



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift  
⑯ ⑩ DE 100 58 846 A 1

⑯ Int. Cl. 7:  
A 61 K 6/00  
A 61 K 6/10  
A 61 C 19/00

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 100 58 846.8  
⑯ ⑯ Anmeldetag: 28. 11. 2000  
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 13. 6. 2002

⑯ ⑯ Anmelder:  
3M ESPE AG, 82229 Seefeld, DE  
⑯ ⑯ Vertreter:  
Kahlhöfer - Neumann - Heilein, 80331 München

⑯ ⑯ Erfinder:  
Eckhardt, Gunther, Dr., 82346 Andechs, DE;  
Lechner, Günther, Dr., 82237 Wörthsee, DE; Wanek,  
Erich, Dr., 82205 Gilching, DE; Rombach, Andreas,  
82211 Herrsching, DE

⑯ ⑯ Entgegenhaltungen:  
DE 197 53 456 A1  
DE 197 40 234 A1  
DE-OS 17 45 810  
DE-OS 15 44 837  
DE 689 18 379 T2

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ ⑯ Dentalmassen mit verringelter Temperatursensibilität  
⑯ ⑯ Die Erfindung betrifft Dentalmassen, umfassend eine Basiskomponente und eine Katalysatorkomponente, wobei die Basiskomponente mindestens einen N-Alkylaziridinopolyether enthält, dessen Polyetherteil 10 bis 25 Methylseitengruppen pro 1000 C- und O-Atome besitzt, wobei die zahlenmittleren Molmassen der N-Alkylaziridinopolyether im Bereich 1000 bis 25000 g/Mol liegen.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Dentalmassen zur zahntechnischen oder zahnmedizinischen Abformung auf der Grundlage von N-Alkylaziridinopolyethern. Insbesondere betrifft die Erfindung solche Abformmassen, die sich durch eine verminderte Temperatursensibilität hinsichtlich der Viskosität auszeichnen.

[0002] Die durch chemische Reaktionen aushärtenden dentalen Abformmassen, beispielsweise auf der Grundlage von Aziridinopolyethern, A-Silikonen und C-Silikonen, bestehen üblicherweise aus einer Basis- und einer Katalysatorkomponente, die getrennt voneinander gelagert und über Mischsysteme oder auch per Hand vor der Applikation angemischt werden.

10 [0003] Nachteilig an den bisher bekannten dentalen Abformmassen auf der Grundlage von N-Alkylaziridinopolyethern, beispielsweise solchen, die aus der US-5,453,242 oder der DE-197 40 234-A1 bekannt sind, ist der Umstand, dass die Abformmassen bei Temperaturen unter 15°C eine sehr feste Konsistenz annehmen, die eine Verarbeitung erschweren oder unmöglich machen.

[0004] Erwärmt man die Abformmassen auf Temperaturen von 16 bis 23°C, können sie verarbeitet werden.

15 [0005] Falls jedoch eine schnelle Verarbeitung kalter Abformmassen gewünscht ist, kommt es wegen der sehr hohen Viskosität zu erheblichen Dosier- und Mischproblemen. Das kann im Extremfall zum Versagen eines automatischen Mischgerätes führen.

[0006] Die Verarbeitbarkeit relativ kalter Abformmassen hat für die praktische Durchführung der Abformung bei hohen Raumtemperaturen besondere Bedeutung, da durch eine Vorkühlung die Verarbeitungszeit verlängert werden kann.

20 [0007] Außerdem ist es durchaus üblich, zur Verlängerung der Haltbarkeit von reaktiven Abformmassen diese im Kühlschrank zu lagern.

[0008] In diesen Fällen erweist sich eine ausgeprägte Temperatursensibilität der Viskosität als besonders nachteilig.

[0009] Die unerwünschten Erscheinungen einer ausgeprägten Temperatursensibilität können beispielsweise durch Zutropfen von organischen Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffen, Polyolen und Estern verhindert werden.

25 [0010] Allerdings verändern diese Substanzen einige Eigenschaften, wie die elastische Verformbarkeit, negativ. Sie können aber auch nach der Aushärtung aus der Abformung austreten und die weitere Verarbeitung der Abformung behindern.

[0011] Der Zusatz solcher Substanzen kann deshalb nur in einem begrenzten Konzentrationsbereich erfolgen, wobei die zulässigen Konzentrationen meist noch keine wirksame Verringerung der Temperatursensibilität ermöglichen.

30 [0012] Es bestand demnach die Aufgabe, Dentalmassen zu formulieren, die eine nur geringe Temperatursensibilität hinsichtlich der Viskosität aufweisen und im ausgehärteten Zustand für den Gebrauch im Dentalbereich ausreichende mechanische Eigenschaften besitzen.

[0013] Diese Aufgabe wurde gelöst durch Dentalmassen, umfassend eine Basiskomponente und eine Katalysatorkomponente, wobei die Basiskomponente mindestens einen N-Alkylaziridinopolyether enthält, dessen Polyetherteil 10 bis 35 250, bevorzugt 126 bis 250 und besonders bevorzugt 180 bis 250 Methylseitengruppen pro 1.000 C- und O-Atome besitzt, wobei die zahlenmittleren Molmassen der N-Alkylaziridinopolyether im Bereich von 1.000 bis 25.000, bevorzugt 2.000 bis 18.000 und besonders bevorzugt von 3.000 bis 15.000 g/Mol liegen.

[0014] Allgemein ist es bevorzugt, wenn der Polyetherteil des N-Alkylaziridinopolyethers überwiegend aus Propylenoxydeinheiten besteht.

40 [0015] Die in dieser Schrift angegebenen Molmassen sind zahlenmittlere Molmassen, wie sie durch Endgruppenanalyse oder mittels Osmometrie bestimmt werden können.

[0016] Die Begriffe "umfassend" oder "enthaltend" sollen im Rahmen dieser Anmeldung stets eine nicht-abgeschlossene Aufzählung einleiten.

[0017] Der Umstand, dass das Wort "ein" vor Nennung eines Merkmals verwendet wird, schließt nicht aus, dass die genannten Merkmale mehrmals vorhanden sein können, im Sinne von "mindestens ein".

45 [0018] Bevorzugt eingesetzte Vertreter der erfindungsgemäßen N-Alkylaziridinopolyether sind Homo- und Mischpolymerate des Propylenoxids, die durch nachfolgende Reaktionen mit einer bis zehn, bevorzugt einer bis vier, besonders bevorzugt zwei bis drei N-Alkylaziridinogruppen pro Molekül ausgestattet sind.

[0019] Die diesen N-Alkylaziridinopolyethern zugrundeliegenden Polyetherpolyole können beispielsweise durch 50 Homo- oder Copolymerisation von Propylenoxid unter Verwendung niedermolekularer Starteralkohole und geeigneter Katalysatoren hergestellt werden.

[0020] Als besonders geeignet erweisen sich solche Homo- und Copolymerate, die unter Verwendung von Zinkhexacyanocobaltat-Katalysatoren hergestellt wurden. Diese Technologie ist in zahlreichen Patenten, beispielsweise US-4,355,188; US-4,721,818; US-4,843,054; US-5,364,973 beschrieben.

55 [0021] Die Anzahl der OH-Gruppen der Polyetherpolyole wird bevorzugt durch die Wahl des Starteralkohols festgelegt. So werden beispielsweise zur Erzielung von Polyetherdiolen Ethylenglykol oder Polyethylenglykol und zur Erzielung von Polyethertriolen Trimethylolpropan oder Glycerin als Starteralkohol eingesetzt.

[0022] Als Comonomere kommen bevorzugt Ethylenoxid und/oder Tetrahydrofuran in Betracht.

[0023] Typische Vertreter der erfindungsgemäßen N-Alkylaziridinopolyether können aus Polypropylenoxiddiolen 60 oder Polypropylenoxidtriolen hergestellt werden, wie sie von der Firma Bayer AG unter der Bezeichnung Acclaim® in einem Molmassenbereich von 2.000 bis 12.000 g/Mol angeboten werden.

[0024] Mit Vorteil sind ebenfalls von der Firma Bayer AG (Lyondell) vertriebene Copolymerpolyole aus Ethylenoxid und Propylenoxid der Acclaim®-Reihe einsetzbar.

[0025] Aus den Polyetherpolyolen und beispielsweise den Polyetherdiolen oder Polyethertriolen können in an sich bekannte Weise die N-Alkylaziridinopolyether hergestellt werden, beispielsweise über Chloroxalate oder Chlorformate, wobei in manchen Fällen aus den Chloroxalaten oder Chloroformaten intermediär aktivierte Amide, wie Imidazolide verwendet werden. Als Aziridinokomponente kommen beispielsweise Aziridinoethanol oder andere hydroxy- oder aminofunktionelle Aziridinoverbindungen in Frage (H. Bestian in Houben-Weyl Bd. 11/2, S. 272 ff.). Ein anderer Weg be-

# DE 100 58 846 A 1

steht darin, Aziridin an aktivierte Doppelbindungen anzulagern, wie es in der US-3,453,242, Beispiel 13 beschrieben ist. [0026] Vorzugsweise umfassen die Dentalmassen nach der Mischung der Basiskomponente mit der Katalysatorkomponente, jeweils bezogen auf 100 Masseteile:

(A) 30 bis 97, bevorzugt 40 bis 89, besonders bevorzugt 45 bis 80,5 Teile von mindestens einem N-Alkylaziridinopolyether, dessen Polyetherteil 10 bis 250, bevorzugt 126 bis 250, besonders bevorzugt 180 bis 250 Methylseitengruppen pro 1.000 C- und O-Atome besitzt, wobei die zahlenmittleren Molmassen der N-Alkylaziridinopolyether im Bereich von 1.000 bis 25.000, bevorzugt 2.000 bis 18.000 und besonders bevorzugt von 3.000 bis 15.000 g/Mol liegen, 5  
(B) 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt 1,5 bis 3 Teile von Startersubstanzen, die geeignet sind, die Aushärtung der N-Alkylaziridinopolyether zu bewirken, 10  
(C) 1 bis 35, bevorzugt 5 bis 25, besonders bevorzugt 8 bis 20 Teile von organischen Verdünnungsmitteln,  
(D) 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30 Teile von Modifikatoren. 15

[0027] Vor der Mischung sind die Bestandteile (A) bis (D) auf die Basiskomponente und die Katalysatorkomponente derart aufgeteilt, dass der Bestandteil (A) vollständig in der Basiskomponente und der Bestandteil (B) vollständig in der Katalysatorkomponente enthalten ist, wogegen die Bestandteile (C) und (D) anteilig, beispielsweise im Verhältnis 20 : 80 bis 80 : 20 in beiden Komponenten vorliegen können. 15

[0028] Das Mischungsverhältnis kann in einem weiten Bereich über die Zusammensetzung der beiden Komponenten eingestellt werden, wobei sich Mischungsverhältnisse Katalysatorkomponente zu Basiskomponente von 1 : 1 bis 1 : 5 20 als besonders praktikabel erwiesen haben. 20

[0029] Die Dosierung der beiden Komponenten kann nach Sicht (Stranglängenvergleich), nach Gewicht, über vordosierte Packungseinheiten und nachfolgende Handanmischung, aus Doppelkammerkartuschen mit statischem Mischrohr oder mittels Mischgeräten aus direkt oder mit Schlauchbeuteln gefüllten Kartuschen mit nachgeschaltetem statischen oder dynamischen Mischer erfolgen. 25

[0030] Die Anteile der einzelnen Bestandteile (A) bis (D) sind innerhalb der angegebenen Grenzen so einzustellen, dass eine günstige Verarbeitbarkeit hinsichtlich Mischungsverhältnis und Fließverhalten gewährleistet ist und die Kriterien für die gewünschte Verarbeitungszeit, die Aushärtungszeit und die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Masse eingehalten werden. 30

[0031] Bestandteil (A) enthält die erfundungsgemäßen N-Alkylaziridinopolyether. Die Verwendung von Mischungen von N-Alkylaziridinopolyethern mit unterschiedlichen Molmassen und Aziridinoäquivalentmassen ist möglich und kann zur Einstellung der Eigenschaften der Dentalmassen genutzt werden. 30

[0032] Als Startersubstanz gemäß Bestandteil (B) der gemischten Zubereitung kommen die Verbindungen in Betracht, die die nachfolgend aufgeführten Kriterien hinsichtlich Abbindegeschwindigkeit und resultierenden Elastomereigenschaften erfüllen. 35

[0033] So sind für die Verwendung in zweikomponentigen Abformmassen, die auf den vorstehend beschriebenen Polyetherderivaten beruhen, erfahrungsgemäß solche Startersubstanzen geeignet, die eine Aushärtung der gemischten Zubereitung in einem Zeitraum von 1 bis 20 Minuten zu einem elastischen Festkörper ermöglichen, wobei dieser Festkörper eine Reißfestigkeit nach DIN/EN 4823 von mindestens 0,7 MPa, eine Reißdehnung nach DIN/EN 4823 von mindestens 70% und eine Shore A-Härte DIN 53505 von mindestens 20, jeweils gemessen nach einer Lagerzeit von 24 Stunden bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit, besitzt. 40

[0034] Es können solche Starter bzw. Startersysteme verwendet werden, die eine einfache Einstellung des Aushärtungsverlaufs zulassen und die reproduzierbare Erreichung der erforderlichen Niveaus der mechanischen Eigenschaften ermöglichen. 45

[0035] Für den Verarbeiter sind insbesondere zwei Kennwerte im Rahmen des Aushärtungsverlaufes von Interesse: die Verarbeitungszeit und die Zeit bis zur Erreichung der Weiterverarbeitbarkeit der aushärtenden Masse. 45

[0036] Als Verarbeitungszeit wird hierbei der Zeitraum zwischen dem Beginn der Vermischung der Komponenten und der beginnenden Aushärtung der gemischten Zubereitung bei Raumtemperatur verstanden. Dieser Polymerisationsbeginn wird als der Zeitpunkt angesehen, bei dem eine gemischte Zubereitung aus der plastischen Phase in die elastische Phase übergeht und deutliche Veränderungen, wie Hautbildung, Fädenziehen und stark verringerte Fließfähigkeit zeigt. 50

[0037] Die gemischte Zubereitung ist bis kurz vor diesem Zeitpunkt noch verarbeitbar und zeigt das erforderliche Anfließen an die jeweiligen Substrate. 55

[0038] Üblicherweise wünscht der Verarbeiter eine Verarbeitungszeit von mehr als 30 Sekunden bei Raumtemperatur, um genügend Zeit zu haben, die gegebenenfalls mehrfache Platzierung und Dosierung der aushärtenden Masse sowie Korrekturmaßnahmen ausführen zu können. Hierbei erweist sich die Einstellung langer Verarbeitungszeiten als besonders schwierig. 55

[0039] Die Forderung nach langen Verarbeitungszeiten ist meist verbunden mit dem Wunsch, die Weiterverarbeitbarkeit der aushärtenden Masse nach einem möglichst kurzen Zeitraum möglich zu machen. 60

[0040] Für viele Einsatzfälle ist es erwünscht, Verarbeitungszeiten von 2 bis 4 Minuten zu erreichen und die Weiterverarbeitbarkeit in weniger als 7 Minuten nach Mischungsende zu gewährleisten. Als Weiterverarbeitung wird beispielsweise im Dentalbereich die Entrahme des ausgehärteten Abdrucks aus dem Mund des Patienten mit nachfolgender Desinfektion verstanden. Dies darf nicht zu früh geschehen, da ansonsten durch die noch nicht fertig abgebundene Masse die Präzision des Abdrucks zerstört wird. 60

[0041] Unter Verwendung von speziellen Trisalkylsulfoniumsalzen, wie dem Polymerisationsinitiator, der in der US-4,167,618, Beispiel 84 beschrieben ist, sind die Kriterien der Härtungsgeschwindigkeit und der Eigenschaften des elastischen Festkörpers der vorliegenden Erfindung erreichbar. 65

[0042] In der Patentanmeldung DE-100 18 918 werden Starter beschrieben, die der Katalysatorkomponente einen lediglich geringen Säuregrad verleihen und die eine gut einstellbare, relativ lange Verarbeitungszeit nach erfolgter Mi-

# DE 100 58 846 A 1

schung von Basiskomponente und Katalysatorkomponente ermöglichen. Startersysteme dieses Typs sind geeignet, die erfundungsgemäßen Basispasten in der notwendigen Geschwindigkeit auszuhärteten. Durch ihre Verwendung sind die gewünschten Eigenschaften des elastischen Festkörpers erreichbar.

5 [0043] Die Patentanmeldung DE-199 42 459 beschreibt Elastomermassen mit verbesserter Katalysatorkomponente, die sich durch eine erhöhte Dehnbarkeit auszeichnen. Gemäß dieser Erfindung werden Borsäurekomplexe als Starter eingesetzt. Diese Starter sind für die Aushärtung der N-Alkylaziridinopolyether gemäß vorliegender Erfindung besonders gut geeignet.

10 [0044] Als organisches Verdünnungsmittel entsprechend Bestandteil (C) können Polyetherpolyole, wie Polypropylen-glykole oder Mischpolyetherole mit Tetrahydrofuran- und/oder Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, Polyesterpolyole, wie Polycaprolactondiole und Polycaprolactontriole, Polycarbonatdiole, aliphatische Ester, Öle, Fette, Wachse, aliphatische Kohlenwasserstoffe, araliphatische Kohlenwasserstoffe sowie ein- oder mehrfunktionelle Ester von mehrwertigen Säuren, wie Phthalsäure oder Zitronensäure, oder Ester oder Amide von Alkylsulfonsäuren und Arylsulfonsäuren verwendet werden.

15 [0045] Der Katalysatorkomponente wie auch der Basiskomponente werden Modifikatoren, entsprechend dem Bestandteil (D) zugesetzt.

20 [0046] Diese Modifikatoren sind meist feinteilige Füllstoffe, wie Alumosilikate, Fällungskieselsäuren, Quarzmehl, Wollastonit, Glimmermehl und Diatomeenerde sowie Farbstoffe und Pigmente, Thixotropiemittel, wie feindisperse Kieselsäuren und andere das Fließverhalten beeinflussende Zusätze, wie polymere Eindicker, weiterhin oberflächenaktive Substanzen zur Einstellung des Anfließverhaltens sowie Geruchsstoffe und Geschmacksstoffe.

25 [0047] Mit besonderem Vorteil werden die Zubereitungen gemäß der Erfindung bei der zahnmedizinischen und zahn-technischen Abformung eingesetzt.

[0048] Bei der zahnmedizinischen Abformung erweist sich das gute Anfließverhalten an den feuchten Zahn und das feuchte Zahnfleisch sowie die Unempfindlichkeit der Präzision der Abformung gegenüber Speichel und Blut als großer Vorteil.

30 [0049] Gegenstand der Erfindung sind auch Behältnisse und Mischvorrichtungen, enthaltend die aus den erfundungsgemäßen Zubereitungen hergestellten Massen, insbesondere Dentalmassen, wie Kartuschen, Beutel, Abformlöffel, statische und dynamische Mischer bzw. Mischgeräte.

[0050] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher beschrieben.

30

## Herstellungsbeispiele Dentalmassen

[0051] Mit Hilfe von Laborknetern wurden die beschriebenen Katalysatorkomponenten K1 bis K4 im 100 g-Maßstab hergestellt. Die Herstellung der Basiskomponenten, die in der Tabelle 1 beschrieben sind, erfolgte im 500 g-Maßstab.

35 [0052] In Tabelle 2 sind die Mischungen zusammengestellt, die unter Verwendung der beschriebenen Katalysatorkomponenten und den in der Tabelle 1 beschriebenen Basiskomponenten im jeweils angegebenen Gewichtsverhältnis untersucht wurden.

[0053] Die Mischungen gemäß Tabelle 2 wurden durch Anspateln auf den Mischblock innerhalb von 30 Sekunden zubereitet und zur Bestimmung der in Tabelle 3 zusammengestellten Eigenschaften eingesetzt.

40

## Herstellung der Katalysatorkomponenten Katalysatorkomponente K1

[0054] In einem Laborkneten wurden 44 g Acetyltributylcitrat vorgelegt und 22 g  $\beta$ -(S-Staryl-S-ethylsulfonium)butyronitrilfluoroborat (hergestellt gemäß US-4,167,618, Beispiel 84) eingelöst. In diese Mischung wurden 10 g Diatomeenerde und 24 g pyrogene Kieselsäure (HDK H 2000, Fa. Wacker) eingearbeitet.

45

## Katalysatorkomponente K2 (gemäß DE-100 18 918)

50 [0055] In einem Laborkneten wurden 61,1 g eines Poly(-ethylenoxid, -propylenoxid)-diols mit einer Molmasse von 3.000 g/Mol (Fa. Bayer AG, Acclaim 3201) vorgelegt und schrittweise 21 g einer hydrophobierten Fällungskieselsäure (Sipernat D 17, Fa. Degussa) zugegeben.

[0056] 9,9 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat wurden in 5 g destilliertem Wasser gelöst und der pastenförmigen Mischung zugesetzt. Nach Homogenisierung erfolgte die Zugabe einer Paste bestehend aus 2 g Zinkoxid und 1 g Poly(-ethylenoxid, -propylenoxid)-diol (Fa. Bayer AG, Acclaim 3201) mit einer Molmasse von 3.000 g/Mol. Die Katalysatorkomponente wurde nach der letzten Zugabe noch eine Stunde geknetet.

55

## Katalysatorkomponente K3 (gemäß DE-199 42 459)

60 [0057] In einem Laborkneten wurden 25 g hydrophobierte Fällungskieselsäure (Sipernat D 17, Fa. Degussa) in 40 g eines Polypropylenoxid-diol mit einer Molmasse von 2.000 g/Mol (Fa. Bayer AG, Acclaim 2200) eingearbeitet. Dieser pastenförmigen Mischung wurde die Lösung einer Komplexverbindung, hergestellt aus 1,0 g Borsäure und 6,5 g 5-Brom-Salicylalkohol, in 27,5 g Polypropylenoxid-diol mit einer Molmasse von 2.000 g/Mol (Fa. Bayer AG, Acclaim 2200) zugegeben und die Paste eine Stunde geknetet.

65

## Katalysatorkomponente K4

(gemäß DE-199 42 459)

[0058] In einem Laborkneten wurden 25 g hydrophobierte Fällungskieselsäure (Sipernat D 17, Fa. Degussa) in 29,5 g

# DE 100 58 846 A 1

Polypropylenoxid mit einer Molmasse von 2.000 g/Mol (Fa. Bayer AG, Acclaim 2200) eingearbeitet. Dieser pastenförmigen Mischung wurde eine Lösung aus 2,4 g Borsäure, und 12,4 g 5-Chiortsalicylalkohol in 30,7 g Poly(-ethylenoxid, -propylenoxid)-diol mit einer Molmasse von 3.000 g/Mol zugegeben (Fa. Bayer AG, Acclaim 3201) und die Paste eine Stunde geknetet.

5

Tabelle 1

Zusammensetzung von erfindungsgemäßen Basiskomponenten

Bestandteil	B1	B2	B3	B4	B5	B6
	Gew.-%					
(A) Bisaziridinopolypropylenoxid mit 250 Methylseitengruppen pro 1.000 C- und O-Atome im Polyetherteil und einer Molmasse von 12.400 g/Mol, hergestellt aus Polypropylen-oxid-diol (Acclaim 12200, Fa. Bayer) analog US-4,353,242, Beispiel 13	53,0	32,7	51,6	61,3	65,8	66,0
(A) Bisaziridinopolypropylenoxid mit 250 Methylseitengruppen pro 1.000 C- und O-Atome im Polyetherteil und einer Molmasse von 8.300 g/Mol, hergestellt aus Polypropylenoxid-diol (Acclaim 8200, Fa. Bayer) analog US-4,353,242, Bsp. 13	—	19,2	—	—	—	—
(A) Trisaziridinopolypropylenoxid mit 250 Methylseitengruppen pro 1.000 C- und O-Atome im Polyetherteil und einer Molmasse von 6.500 g/Mol, hergestellt aus Polypropylenoxid-triol (Acclaim 6300, Fa. Bayer) analog US-4,353,242, Bsp. 13	5,1	3,5	4,0	—	6,2	—
(A) Bisaziridinopoly(propylenoxid, ethylenoxid) mit 180 Methylseitengruppen pro 1.000 C- und O-Atome im Polyetherteil und mit einer Molmasse von 3.400 g/Mol, hergestellt aus einem statistischen Poly(propylen-oxid, ethylenoxid)-diol (Acclaim 3201, Fa. Bayer) analog US-4,353,242, Beispiel 13	—	2,0	2,0	—	—	—
(C) Dibenzyltoluol	9,7	10,3	—	4,5	—	—
(C) Polypropylenoxid-diol mit einer Molmasse von 2.000 g/Mol (Acclaim 2200, Fa. Bayer)	—	—	10,2	6,3	—	—
(D) Hydrierter Rindertalg	16,2	16,4	16,9	13,1	10,0	11,0
(D) Diatomeenerde (Celatom MW 25, Fa. CHEMAG)	16,0	15,9	15,3	14,8	18,0	23,0

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 100 58 846 A 1

Tabelle 2

Erfindungsbeispiele

	Beispiele-Nr.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Basiskomponente gemäß Tabelle 1	B1	B1	B2	B3	B4	B4	B5	B6
Katalysatorkomponente	K1	K4	K4	K2	K1	K4	K3	K3
Mischungsverhältnis nach Gewicht Katalysatorkomponente : Basiskomponente	1 : 5	1 : 5	1 : 5	1 : 5	1 : 5	1 : 5	1 : 2	1 : 2

Tabelle 3

Verarbeitungsverhalten und erreichte mechanische Eigenschaften der Zubereitungen gemäß den Beispielen 1 bis 8 (Tabelle 2)

Eigenschaft	Beispiele-Nr.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Verarbeitungszeit (23° C) [sec] nach EN 24823	155	105	110	185	160	125	130	150
Aushärtungsende <sup>a)</sup> (23° C) [sec]	420	400	390	560	390	380	450	530
Shore-A-Härte nach 24 h gemäß DIN 53505	48	49	47	45	44	45	44	42
Reißdehnung [%] gemäß DIN/EN 4823	75	95	100	80	90	105	125	230
Reißfestigkeit [MPa] gemäß DIN/EN 4823	0,80	1,08	1,23	0,85	0,95	0,95	1,10	1,05

<sup>a)</sup> Als Aushärtungsende wird der Zeitpunkt definiert, bei dem ein elastischer Festkörper vorliegt, der gemäß EN24823 ein elastisches Rückstellvermögen von 96,5 bis 100% besitzt. In der Praxis entspricht das dem Zeitpunkt, bei dem der Festkörper keine durch Betasten wahrnehmbare Oberflächenklebrigkeit besitzt.

Veraleichsbasiskomponente (VB1)

[0059] Als Vergleich zu den erfundungsgemäßen Basiskomponenten wurde eine Basiskomponente gewählt, wie sie von der Patentanmeldung DE-100 01 747 als Basiskomponente B2 umfasst ist.  
[0060] Die Veraleichsbasiskommonente enthält:

Bestandteil	Gew.-%
Bis-Aziridinopolyether, $M_n = 6100$ g/Mol, Einbauverhältnis Ethylenoxid- zu Tetrahydrofuran-Einheiten von 1 : 3,5, Restgehalt an oligomeren cyclischen Polyethern von 0,25 Gew.-% (Fa. ESPE)	51,6
Dibenzyltoluol	1,2
Synthetisches Triglycerid mit einem Stearoylanteil von 75 Gew.-%	18,9
Bisacetylpolyether, $M_n = 5950$ g/Mol, Einbauverhältnis Ethylenoxid- zu Tetrahydrofuran-Einheiten von 1 : 3,6, Restgehalt an oligomeren cyclischen Polyethern von 0,29 Gew.-%, hergestellt durch Umsetzung des entsprechenden Mischpolyetherdiols mit Acetanhydrid gemäß EP-0 421 371-B1, Herstellungsbeispiel 4	20,3
Diatomeenerde, pH-Wert der 5 %-igen wässrigen Dispersion: 9,4	7,7
Laurylimidazol	0,3

## Bestimmung der Temperatursensibilität

25

[0061] Die Bestimmung der Temperatursensibilität erfolgte durch Penetrationsbestimmung in Abhängigkeit von der Temperatur in Anlehnung an die DIN ISO 2137, wobei die nachstehend beschriebenen Anpassungen an das Messproblem realisiert wurden:

Die zu charakterisierende Paste wurde blasenfrei bis zum oberen Rand in ein zylindrisches Gefäß mit einem Innendurchmesser von 36 mm und einer Tiefe von 32 mm eingefüllt und das gefüllte Gefäß über einen Zeitraum von 24 h bei der gewählten Temperatur belassen. Dann wurde das temperierte mit der Paste befüllte Gefäß aus dem Temperierschrank entnommen und sofort in eine Zugprüfmaschine der Firma Zwick eingespannt. Beim Meßvorgang wurde ein halbkugelförmig auslaufender zylindrischer Körper mit einem Außendurchmesser von 27 mm mit einem Vorschub von 15 mm/Minute, in die temperierte Paste eingedrückt. Es wurde der Anstieg des Gegendruckes gegen die Vorschubzeit registriert. Für den Vergleich der Deformierbarkeit der Paste in Abhängigkeit von ihrer Temperatur wurde der Wert des Gegendrucks verwendet, der 15 Sekunden nach Versuchsbeginn erreicht wird.

30

[0062] In Tabelle 4 sind diese Werte des Gegendruckes der Basiskomponenten B1 bis B6 und der Vergleichsbasiskomponente VB1 für die Temperaturstufen +20°C, +10°C, 0°C, -20°C dargestellt.

35

[0063] Aus Tabelle 4 ist zu erkennen, dass der Anstieg des Gegendrucks mit fallender Temperatur bei den erfindungsgemäßen Beispielen wesentlich geringer ist als bei der Vergleichsbasiskomponente.

40

[0064] Beim Versuch, die auf +10°C temperierte Vergleichsbasiskomponente mit einem automatischen Mischgerät zu verarbeiten, kam es zum Ausfall des Gerätes. Dagegen waren die auf 10°C temperierten Basiskomponenten B1 bis B6 auch bei +10°C verarbeitbar.

45

[0065] Die Katalysatorkomponenten K1 bis K4 zeigten eine vernachlässigbar geringe Temperatursensibilität der Viskosität.

Tabelle 4

[0066] Werte des Gegendrucks 15 Sekunden nach Versuchsbeginn bestimmt mit einem Vorschub von 15 mm/min. in Abhängigkeit von der Temperatur der Basiskomponente

50

55

60

65

Basis	Gegendruck [N]; bei einer Basiskomponenten-Temperatur von				
	+23° C	+10° C	0° C	-10° C	-20° C
<b>B 1</b>	2	4	6	18	21
<b>B 2</b>	2	5	10	15	19
<b>B 3</b>	2	4	12	18	30
<b>B 4</b>	2	6	8	10	18
<b>B 5</b>	3	5	11	14	22
<b>B 6</b>	3	6	8	20	28
<b>VB1</b>	8	50	450	> 500	> 500

20 Messbereichsgrenze = 500 N

[0067] Die Mischungen gemäß den Erfindungsbeispielen 1 bis 8 (Tabelle 2) führten zu Formkörpern, die nach einer Lagerzeit bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit von 24 Stunden eine Shore A-Härte deutlich über 20 aufwiesen.  
 25 [0068] Die ermittelten Werte für die Reißdehnung lagen über 70% und die Werte der Reißfestigkeit über 0,7 MPa und erfüllten damit die Anforderungen, die im allgemeinen an zweikomponentige Abformmassen auf der Basis von N-Alkylaziridinopolyethern gestellt werden.

30 Patentansprüche

1. Dentalmasse, umfassend eine Basiskomponente und eine Katalysatorkomponente, wobei die Basiskomponente mindestens einen N-Alkylaziridinopolyether enthält, dessen Polyetherteil 10 bis 250 Methylseitengruppen pro 35 1.000 C- und O-Atome besitzt, wobei die zahlenmittleren Molmassen der N-Alkylaziridinopolyether im Bereich von 1.000 bis 25.000 g/Mol liegen.
2. Dentalmasse gemäß Anspruch 1, wobei nach der Mischung von Basiskomponente und Katalysatorkomponente die aushärtende Zubereitung jeweils bezogen auf 100 Masseteile enthält:
  - (A) 30 bis 97 Teile von mindestens einem N-Alkylaziridinopolyether, dessen Polyetherteil 10 bis 250 Methylseitengruppen pro 1.000 C- und O-Atome besitzt, wobei die zahlenmittleren Molmassen der N-Alkylaziridinopolyether im Bereich von 1.000 bis 25.000 g/Mol liegen,
  - (B) 1 bis 10 Teile von Startersubstanzen, die geeignet sind, die Aushärtung der N-Alkylaziridinopolyether zu bewirken,
  - (C) 1 bis 35 Teile von organischen Verdünnungsmitteln,
  - (D) 1 bis 50 Teile von Modifikatoren.
3. Dentalmasse nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Polyetherteile der N-Alkylaziridinopolyether Homo- und Mischpolymerisate des Propylenoxids darstellen, die mindestens eine und bis zu zehn N-Alkylaziridinogruppen im Molekül enthalten.
4. Dentalmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Polyetherteil der N-Alkylaziridinopolyether aus Homopolymerisaten des Propylenoxids mit zahlenmittleren Molmassen im Bereich von 1.000 bis 20.000 g/Mol besteht.
5. Dentalmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die N-Alkylaziridinopolyether hergestellt werden aus Mischpolyether-Polyolen, gebildet aus den Monomeren Propylenoxid und Ethylenoxid und/oder Tetrahydrofuran.
6. Verwendung der zweikomponentigen Dentalmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Verkleben, Abdichten, Beschichten, Eingießen von Substraten oder zum Abformen von Gegenständen oder Körperteilen, insbesondere zur dentalen Abformung.
7. Behälter, enthaltend Dentalmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
8. Verwendung von N-Alkylaziridinopolyethern, deren Polyetherteil 10 bis 250 Methylseitengruppen pro 1.000 C- und O-Atome besitzt, wobei die zahlenmittleren Molmassen der N-Alkylaziridinopolyether im Bereich von 1.000 bis 25.000 g/Mol liegen, zur Herstellung von Dentalmassen mit verminderter Temperatursensibilität hinsichtlich Viskosität.